

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

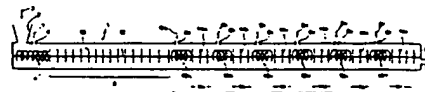
mu

(54) MANUFACTURE OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM, AND KNEADING APPARATUS

(11) 4-206030 (A) (43) 28.7.1992 (19) JP
(21) Appl. No. 2-339121 (22) 30.11.1990
(71) KONICA CORP (72) SETSUKO KAWAHARA(2)
(51) Int. Cl.⁴ G11B5/842

PURPOSE: To make dilution kneading uniform and thereby to improve an electromagnetic transduction characteristic as an intensive characteristic of dispersibility, an orientation property and a packing property by changing the density of a kneaded material sequentially by separating the dilution kneading into two or more stages.

CONSTITUTION: In a continuous type tandem kneader 1, a powder body 3 such as magnetic powder charged from a powder body charging port 2 is conveyed to a kneading part 5 by a screw type conveyor means 4 and kneaded herein sufficiently with a binder solution 7 from a liquid injection port 6 under the action of a shearing force, and a kneaded material thus obtained is conveyed to each of sections 11a to 11f of a dilution kneading part 11 sequentially, together with binder solutions or organic solvents 9a to 9f from a plurality of liquid injection ports, e.g. 8a to 8f, by screw type conveyor means 10a to 10f. The organic solvents 9a to 9f are added at least in two stages so that the density of the kneaded material be changed sequentially at least in two or more stages. Thereby a uniform diluted kneaded material can be obtained and a magnetic coating material being excellent in dispersibility, an orientation property and a packing property (density) can be prepared with ease.



366/76.6

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-206030

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月28日

G 11 B 5/842

A

7177-5D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体の製造方法及び混練装置

⑯ 特 願 平2-339121

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者 河 原 説 子 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 清 水 雄 二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 杉 谷 彰 一 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

I. 発明の名称

磁気記録媒体の製造方法及び混練装置

II. 特許請求の範囲

1. 混練部とこれに後続の希釈混練部とを有する連続式混練機を用い、前記混練部と前記希釈混練部との間で混練物を取り出すことなしに混練及び希釈混練によって少なくとも磁性粉、結合剤及び有機溶媒を互いに混練する工程を含む、磁気記録媒体の製造方法において、前記希釈混練の際、混練物の密度を少なくとも2段階に順序変化させるように、少なくとも有機溶媒を少なくとも2段階に分けて加えることを特徴とする、磁気記録媒体の製造方法。

2. 混練部とこれに後続の希釈混練部とを有し、少なくとも磁性粉、結合剤及び有機溶媒を互いに混練した後、混練物を取り出すことなしに少なくとも有機溶媒を加えて該混練物を希釈混練するように構成され、前記希釈混練部に、前記の少なくと

も有機溶媒の注入口が少なくとも2箇所設けられている混練装置。

III. 発明の詳細な説明

イ. 産業上の利用分野

本発明は、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体の製造方法及び混練装置に関するものである。

ロ. 従来技術

磁気記録媒体は、通常、ポリエステルフィルム等の支持体上に、磁性粉、帯電防止剤、研磨剤及び結合剤樹脂等を含む磁性塗料を塗布、乾燥することにより製造される。

この磁気記録媒体の製造に際しては、前記磁性塗料を迅速にかつ分散性の良い塗料に仕上げるために、磁性粉をボールミル、サンドグライNDER等の分散機を用いて結合剤樹脂の溶剤溶液中に分散させる前に、ニーダーの如き強力な混練機を用いて、磁性粉と少量の結合剤樹脂溶液を混練する一連の工程が知られている。

また、磁性塗料の調製に際して混練分散を行う

製造装置やその操作条件に関しては、混練機を特定の剪断応力下で操作する方法（混練機はニーダー使用）あるいは分散機を特定の条件で操作する方法で、分散性、RF出力を高める技術が知られている。

最近の磁気記録媒体の記録密度の向上に伴って、磁性粉はより粒子サイズが小さく、比表面積が大きいものが用いられる。しかし、粒子の分散は、粒子径が小さくなるにつれて急激に難しくなる。これを解決するために、磁性粉と結合剤とを高濃度状態で、連続式2軸混練機を用いて高剪断力を付加して混練することが知られている。連続式2軸混練機を用いた磁気記録媒体の製造方法の従来技術としては、特開昭62-41274号、同64-79274号、同64-79275号、特開平2-107674号等がある。

ところで、連続混練機による混練のみの場合、混練物に有機溶剤、結合剤等を加えてディゾルバー、ミキサー等で希釈すると、不均一な塗料になり、分散できないことがある。上記した連続式2

軸混練機を用い、混練に続いて希釈混練を行う場合も、急激な粘度変化に伴って混練物がだま（凝集物）になりやすく、均一に分散できないことがある。

これを解決するために、多段階にして希釈混練する方法（特開平2-107674号参照）も考えられるが、ラインが増え、制御数も多くなり、コスト高となるばかりでなく、トラブルの割合も増える。しかも、次の(1)、(2)の欠点を解消することができない。

- (1)、完全に均一な希釈物が得られない。

希釈を段階的に分けているが、その希釈工程は、複数の連続混練混合機により行われており、第1の混合機から排出された希釈物を第2の混合機へ投入するという方法を取っている。このため、第1の混合機から排出された希釈物がこの時点で未だ不均一であった場合、第2の混合機へこの希釈物を投入しても、密度の低い物（小さな塊が残っている物）程、先に混合機に投下され

るので、結果的には、いくら希釈工程を増やしても、密度の低い希釈混練物はますます軟らか練りになるだけで、希釈物中の小さな塊は結局分散しきれない。従って、均一な希釈物は得られない。

- (2)、希釈を段階的に分けるだけでは、磁性粉や結合剤の性能を出しきれない。

つまり、磁性粉種、結合剤種により、混練状態（即ち、密度）が異なってくる為、同量を添加しても、磁性粉種によってはほぼその粉状であったり、軟らか練りになってしまう。

ハ、発明の目的

本発明の目的は、均一な希釈混練物を得、分散性、配向性及び充填性（密度）の良好な磁性塗料を容易に調製できる方法及び装置を提供することにある。

ニ、発明の構成

即ち、本発明は、混練部とこれに後続の希釈混練部とを有する連続式混練機を用い、前記混練部

と前記希釈混練部との間で混練機取出すことなしに混練及び希釈混練によって少なくとも磁性粉、結合剤及び有機溶媒を互いに混練する工程を含む、磁気記録媒体の製造方法において、前記希釈混練の際、混練物の密度を少なくとも2段階に順次変化させるように、少なくとも有機溶媒を少なくとも2段階に分けて加えることを特徴とする、磁気記録媒体の製造方法に係るものである。

また、本発明は、混練部とこれに後続の希釈混練部とを有し、少なくとも磁性粉、及び有機溶媒を互いに混練した後、混練物を取り出すことなしに少なくとも有機溶媒を加えて該混練物を希釈混練するように構成され、前記希釈混練部に、前記の少なくとも有機溶媒の注入口が少なくとも2箇所設けられている混練装置も提供するものである。

ホ、実施例

以下、本発明の実施例を説明する。

第1図～第4図は、本実施例による方法及びその実施に使用する装置を示すものである。

まず、第1図～第3図について、本実施例で用

いる連続式2軸混練機（ニーダー）の構成を説明する。

この連続式2軸混練機1においては、粉体投入口2から装入される磁性粉等の粉体3がスクリー式搬送手段4によって混練部5に送られ、ここで液往入口6からの結合剤溶液7と十分に剪断力の作用下で混練される。更に、複数の液往入口、例えば8a、8b、8c、8d、8e、8fと6箇所からの結合剤溶液又は有機溶媒9a、9b、9c、9d、9e、9fと共に、スクリー式搬送手段10A、10B、10C、10D、10E、10Fによって、希釈混練部11の各区画11a、11b、11c、11d、11e、11fへと順次送られる。ここで、投入される粉体が数種類ある場合は、V型コーンミキサー、W型コーンミキサー等の混合機により均一に混合され、粉体定量供給装置（スクリーフィーダー、ロータリーフィーダー、振動フィーダー、ベルトフィーダー等）により一定量で投入される。第2図に示すように、2本の平行な回転軸12A、12Bに対して上記

の搬送手段4、10A～10Fが4A及び4B、10aA、10bA、10cA、10dA、10eA、10fA及び10aB、10bB、10cB、10dB、10eB、10fB、として夫々固定されていると共に、特に混練部5及び混練希釈部11では互いに同一方向に回転可能なバドル13A及び13B、14aA、14bA、14cA、14dA、14eA、14fA、及び14aB、14bB、14cB、14dB、14eB、14fB、の組合せからなる混練部材13、14a、14b、14c、14d、14e、14fによって被混練物に十分な剪断力が作用するように構成されている。第3図に示すように、一対のバドル13Aと13B（又は14aAと14aB等も同様）が互いに角度をずらして設けられ、常に一方のバドル先端が他方のバドルをこするように回転することによって、上記の剪断力が生じる。バドルの配置については、共通の回転軸においてその軸方向で前後のバドルのなす角度を例えば45度ずつずらして配置し、左右のバドル

間では常に90度位相をずらすことができる。その他、バドルは種々の配置が可能である。

また、混練部5は（又は、場合によっては混練希釈部11も）、複数の単位バレル15の組み合わせたものからなり、各バレルの外壁は、冷水16を通すために内壁17と外壁18との間に冷水路19を有する二重構造からなっている。図中の20は冷水導入口、21は冷水排出口であって、各バレル15に夫々設けられているが、各バレル間では冷水路19は隔壁（図示せず）により遮断されている。

なお、上記の連続式2軸混練機1で得られた混練物24は、第4図に示すように、攪拌羽根30付きの希釈分散機25に導入され、有機溶媒26の添加で希釈される。しかる後、希釈分散液27は攪拌板31付きの分散機28に入り、ここで分散処理され、必要に応じて硬化剤、潤滑剤、有機溶媒等を添加して磁性塗料29として塗布部（図示せず）へ送られる。希釈分散に用いられる装置としては、ディゾルバー、フロージェットミキサ

ー、ラインフロー等がある。上記の分散機28としては、ボールミル、サンドミル等を用いることができる。サンドミルを用いるときは分散媒体としてガラス、アルミナ、ジルコニア等があるが、ジルコニアが分散性向上の点で望ましい。分散機28の後には、フィルタを通して塗布手段へ導くのがよい。その後の工程（塗布、配向、乾燥、カレンダー）は通常の方法で行われるので、説明を省略する。塗布手段としては、グラビアロールコート、リバースロールコート、押し出しコート等がある。

上記のように構成された連続式2軸混練機1において、本発明に基いて次のように操作を行う。

即ち、希釈混練部11を複数の（上記では例えば6つの）区画に分け、夫々に対応した希釈液往入口8a、8b……から適切な濃度及び量の希釈液9a、9b……を加えることによって、混練物の密度を2段階著しくはそれ以上の段階において順次変化させている。従って、例えば希釈混練の前位区画では密度が大、後位区画では密度が

小となるようにコントロールできるので、混練物の状態に応じた希釈混練を行え、常に均一な希釈混練物を得ることができる。仮に各区画で密度が同じであれば、状況に見合った希釈とならないために結果的には希釈が不均一となり、得られた磁性塗料を用いた磁性層の電磁変換特性が向上しない。

本発明に基く上記希釈混練において、希釈液中の有機溶媒量には好ましい範囲があり、2段階の希釈の場合は各希釈液中の有機溶媒量は混練物に対して各々10~25重量%とするのがよい。また、3~6段階の希釈では、2段階希釈後の有機溶媒量は各段階で夫々2~10重量%とするのが好ましい。

また、上記の希釈混練における密度コントロールを行うには、図示省略したが、各区画において（特に注入口の直前で）混練物を一部取出してサンプリングし、この密度の測定値に基いて、各注入口への結合剤溶液又は有機溶媒の濃度や量を混合機で調整することができる。

金属磁性粉が電気特性的に優れ、耐食性及び分散性の点で特にFe-Al、Fe-Al-Ni、Fe-Al-Zn、Fe-Al-Co、Fe-Ni、Fe-Ni-Al、Fe-Ni-Znの系の金属磁性粉が好ましい。これらの金属磁性体に対する添加物としてはSi、Cu、Zn、Al、P、Mn、Cr等の元素又はこれらの化合物が含まれていても良い。また、バリウムフェライト等の六方晶系フェライト、窒化鉄も使用される。

また、結合剤（バインダー樹脂）としては、例えばウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（セルロースアセテートブチレート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース等）、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、各種の合成ゴム系、フェノール樹脂、エポキシ樹

脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂、低分子量グリコール/高分子量ジオール/イソシアネートの混合物、及びこれらの混合物等が例示される。

上記した方法において、添加する磁性粉としては、例えば γ -Fe₂O₃、Co含有 γ -Fe₂O₃、Co被着 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄、Co含有Fe₃O₄、Co被着Fe₃O₄、CrO₂等の酸化物磁性粉がある。また、金属磁性粉も使用してよく、使用可能な金属磁性粉としては、Fe、Ni、Co、をはじめ、Fe-Al系、Fe-Al-Ni系、Fe-Al-Co系、Fe-Al-Zn系、Fe-Al-Ca系、Fe-Ni-Co系、Fe-Mn-Zn系、Fe-Ni系、Fe-Ni-Al系、Fe-Ni-Zn系、Fe-Co-Ni-Cr系、Fe-Co-Ni-P系、Co-Ni系、Fe、Ni、Co等を主成分とするメタル磁性粉等の強磁性粉が挙げられる。なかでも、Feが80at%以上のFe系

脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂、低分子量グリコール/高分子量ジオール/イソシアネートの混合物、及びこれらの混合物等が例示される。

上記した樹脂の内少なくとも一成分には、-SO₃M、-COOM、-PO(OM')、（但しM、M'は水素、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属又は置換若しくは未置換の炭化水素残基）で表される親水性極性基（陰性官能基）を含有した樹脂とするのがよい。スルホン酸、カルボン酸若しくはリン酸等の塩の金属はアルカリ金属（特にナトリウム、カリウム、リチウム）である。上記変性基（極性基）の導入量は、0.01~1.0 mmol/gであることが好ましく、より好ましくは0.1~0.5 mmol/gの範囲である。上記極性基導入量が1.0 mmol/gを越えると、分子

間、或いは分子内凝集が起こり易くなって、分散性に悪影響を及ぼすばかりか、溶媒に対する選択性を生じ通常の汎用溶媒が使えなくなってしまうおそれもある。上記極性基導入量が 0.01mol/g 未満であると、強磁性粉末の分散に十分な効果が認められなくなる。

特に、少なくともウレタン樹脂を使用するのがよく、更に塩化ビニル系共重合体、エポキシ樹脂（特にフェノキシ樹脂）、ポリエステル系樹脂又はニトロセルローズ樹脂（以下、他の樹脂と称する。）を併用するのが良い。この場合、ウレタン樹脂と他の樹脂との配合比としては、他の樹脂が90～10重量部、より好ましくは80～20重量部であるのが望ましい。上記配合比が90重量部を越えると塗膜がもろくなりすぎ塗膜の耐久性が著しく劣化し、また支持体との接着性も悪くなる。また上記配合比が10重量部未満であると、磁性粉の粉落ちが起こり易くなる。

更に、本発明において、バインダー樹脂を含有する磁性塗料には更にポリイソシアネート系硬化

剤を添加することにより、耐久性を向上することができる。

上記した磁性粉、バインダー樹脂以外にも、種々の添加剤を任意の工程で加えてよい。潤滑剤として、ミリスチン酸、ブチルステアレート等の脂肪酸及び／又は脂肪酸エステルを添加せしめることができる。これにより、両者の各特長を発揮させながら、単独使用の場合に生ずる欠陥を相殺し、潤滑効果を向上させ、静止画像耐久性、走行安定性、S/N比等を高めることができる。脂肪酸、脂肪酸エステル以外にも、他の潤滑剤（例えばシリコンオイル、カルボン酸変性、エステル変性等）を添加してよい。また、上記した潤滑剤をはじめ、公知の研磨剤（例えばアルミナ）、帯電防止剤（例えばカーボンブラック）等も添加してよい。

上記した各添加物質を混練希釈もしくは希釈時に添加する場合は、別の工程で分散したものを利用の方が好ましい。

使用可能な溶剤としては、ケトン類（例えばメ

チルエチルケトン、アセトン）、エーテル類（例えばジエチルエーテル）、エステル類（例えば酢酸エチル）、芳香族系溶媒（例えばトルエン）等を挙げることができ、これらは単独、或いは混合しても使用することができる。

次に、本実施例による方法を具体的な例によって更に詳細に説明する。但し、「部」は重量部を意味する。

実施例 1～10

下記表-1に示した条件で、混練及び希釈を第1図～第4図の2軸型連続混練混合機にて行い、対応する希釈混練物を得た。

得られた希釈物に

シクロヘキサノン (CYC)	25 部
メチルエチルケトン (MEK)	16 部
トルエン (TOL)	16 部
ミリスチン酸 (MA)	0.5 部
ステアリン酸 (SA)	0.5 部
ブチルステアレート (BUST)	1 部

を混合し、ディゾルバーで高速攪拌した後、サン

ドミルにて微分散処理をし、ポリイソシアネート5部を添加して磁性塗料を得た。

得られた塗布液を、厚さ $14.3\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に乾燥膜厚が $3.3\mu\text{m}$ になるように塗布し、配向、乾燥し、1/2インチ巾に切断し、ビデオテープとした。

なお、表-1中、使用した溶媒は上記に略記号で表したが、その他、

Co-r-Fe₂O₃: Co含有のr-Fe₂O₃、

CB: カーボンブラック

VCJ: 日本ゼオン社製の塩化ビニル系共重合体 (MR110)

PU: 東洋紡社製のポリウレタンUR8300

(固形分濃度30%、MEK/TOL = 1/1)

比較例 1～4

実施例1に於いて混練条件を変えかつ希釈混練を1段階で行った以外は実施例1と同様にして、比較例1のビデオテープを得た。

実施例1に於いて行った希釈混練を行わずに、混練物と希釈混練時の1段階～2段階に添加する

表-2 (※表中、「濃度」は固形分濃度を表す)

No.	混練工程			希釈工程												ルミ S/W (dB)	分散 後の 光沢 (%)	希釈 状態	
	混練		混練物 濃度 密度	第1希釈		第2希釈		第3希釈		第4希釈		第5希釈		第6希釈					
	混合機種	濃度		濃度	密度	濃度	密度	濃度	密度	濃度	密度	濃度	密度	濃度	密度				
実施例1	連続ニーダ		2.2		1.7		1.5										+3.5	130	A
2	"		"		"		1.4										+3.6	128	"
3	"		"		"		1.6		1.5		1.4						+3.8	129	"
4	"		"		"		"		"		"						+3.9	132	"
5	"		"		"		"		"		"			1.4			+3.8	130	"
6	"		"		"		"		"		"			"			+3.9	130	"
7	"		"		"		"		"		1.5			"		1.4	+3.9	129	"
8	"		"		"		1.4										+3.2	129	"
9	"		"		"		1.6		1.5		1.4						+3.8	127	"
10	"		"		"		"		"		"						+3.8	128	"
11	"		"		"		1.4										+3.6	129	"
比較例1	連続ニーダ		"		1.4												+1.2	97	C
2	ディゾルバー		1.2														0	75	B
3	オープンニーダ		2.3		1.8		1.6										+1.6	125	A
4	連続ニーダ	81.5	2.2	62.5	1.4	57.5	1.4										+1.3	110	"

この結果から、本発明に基いて、連続式2軸混練機を用い、希釈混練を2段階以上にして混練物の密度を順次変化させることによって、希釈混練を均一に行え、分散性、配向性、充填性の集約としての電磁変換特性を向上させることができる。

以上に述べた実施例は、本発明の技術的思想に基いて様々に変形可能である。

例えば、上述した混練機は1軸型の混練機を用いてもよい。混練機の構成も種々変化させてよく、例えばパドルの形状や配置等は上述したものに限定されない。

へ、発明の作用効果

本発明は上述した如く、連続式混練機を用い、希釈混練を2段階以上にして混練物の密度を順次変化させることによって、希釈混練を均一に行え、分散性、配向性、充填性の集約としての電磁変換特性を向上させることができる。

そして、混練と希釈混練とを連続して(混練物を取出すことなしに)行っているの、工程を1ラインで実施でき、制御が容易となって、工程の

トラブル発生も少なく、コストも低減可能である。

IV. 図面の簡単な説明

図面は本発明を例示するものであって、

第1図は磁気記録媒体の製造に用いる連続式2軸混練機(ニーダー)の概略縦断面図、

第2図は同混練機の概略横断面図、

第3図は同混練機の一部の断面斜視図、

第4図は磁性塗料の調製のための主要段階を示す概略フロー図

である。

なお、図面に示す符号において、

1 …… 連続式2軸混練機(ニーダー)

2 …… 粉体投入口

3 …… 粉体

4、10a~10f、10aA~10fA、

10aB~10fB

…… スクリュー式搬送手段

5 …… 混練部

6、8a~8f …… 注入口

7 …… 結合剤溶液

9 a ~ 9 f 結合剤溶液又は有機溶媒

11 希釈混練部

11 a ~ 11 f 区画

12、12 A、12 B 回転軸

13、13 A、13 B、14 a ~ 14 f、

14 a A ~ 14 f A、14 a B ~ 14 f B

..... バドル

15 バレル

24 混練物

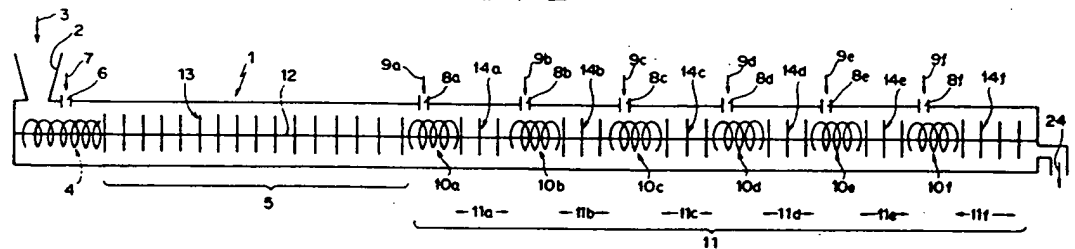
25 希釈分散機

28 分散機

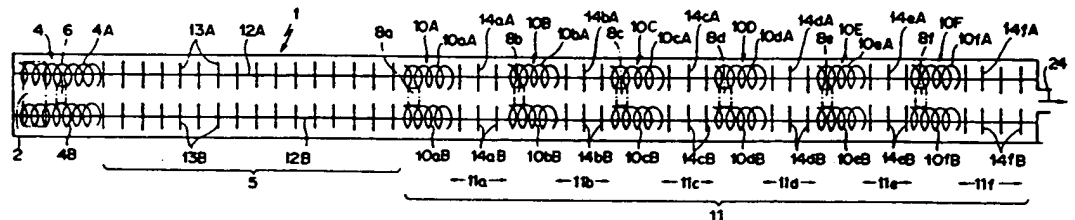
である。

代理人 弁理士 逢坂 宏

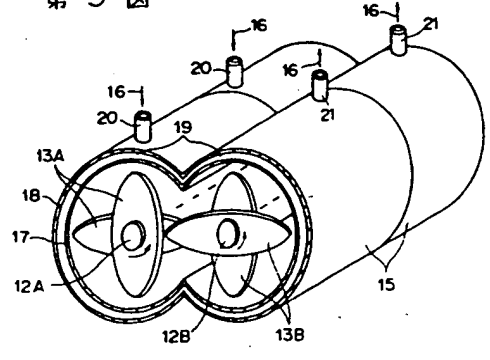
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

